

<p>87-065814/10 E36 J01 POGC 03.09.85          DAVY MCKEE AG *DE 3531-397-A          03.09.85-DE-531397 (05.03.87) B01d-47/02 B01d-53/34 C01b-17/05          Simultaneous desulphurisation and denitrification of flue gas - with sulphur prodn. using absorbent contg. sodium sulphite and carbonate and ferrous EDTA chelate          C87-027379</p>	<p>E(5-L2A, 11-Q2, 31-F1A, 31-H2, 33-C, 33-D) J(1-E2B)</p>
<p>Simultaneous removal of <math>\text{SO}_x</math> and <math>\text{NO}_x</math> from flue gases involves absorption in a soln. contg. <math>\text{Na}_2\text{SO}_3</math>, <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> and Fe-II EDTA chelate, recirculation of the absorption soln. and recovery of the <math>\text{SO}_x</math> from the gas as S. The novel features are:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>(a) The upper zone of the absorber is charged with a soln. contg. <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> from stage (d) and with recirculating soln. from the middle zone;</li> <li>(b) the soln. leaving the lower zone is subjected to partial evapn.-crystallisation in the absence of <math>\text{O}_2</math>, with recovery of <math>\text{SO}_2</math>;</li> <li>(c) the absorption soln., freed from crystallised salts, is recycled to the middle zone below the discharge as in (a), after redn. of the Fe-III to Fe-II;</li> <li>(d) the crystallised salts are converted to a soln. contg. <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> and <math>\text{H}_2\text{S}</math> by redn. with carbonaceous fuel and</li> </ul>	<p>subsequent treatment with <math>\text{CO}_2</math> and the <math>\text{H}_2\text{S}</math> is converted to S by the Claus process;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>(e) if the amt. of <math>\text{SO}_2</math> in the flue gas is less than that needed for redn. of <math>\text{NO}_x</math>, a suitable amt. of <math>\text{SO}_2</math>, from stages (b) and also produced by combustion of <math>\text{H}_2\text{S}</math> from (d), is passed into the lower zone of the absorber; and</li> <li>(f) if the amt. of <math>\text{SO}_2</math> in the flue gas exceeds the amt. needed for redn. of <math>\text{NO}_x</math>, the <math>\text{SO}_2</math> from stage (b) is introduced into the absorber as necessary and the rest is passed directly to the Claus plant.</li> </ul> <p><b>USE/ADVANTAGE</b>          The process is simple and economical and avoids environmental pollution by accumulated salts, emission or harmful matter and decomposition of raw materials.</p> <p><b>PREFERRED CONDITIONS</b>          In (a), the recirculating soln. contains min. 20%, pref. min. 25% Na salts and enough <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> soln. for the removal of <math>\text{SO}_x</math> is added. In (c), the Fe-III is reduced with sulphite</p> <p style="text-align: right;">DE3531397-A+</p>

## DERWENT PUBLICATIONS LTD.

<p>and/or Na dithionite and the soln. is adjusted to pH 4-8, pref. 4.5-6.5 and a Fe-II chelate concn. of 0.005-0.3, pref. 0.01-0.15 mole/l. by adding fresh Fe-III EDTA chelate. Pt. of the soln. from (b) is passed to (d) or directly or indirectly into the combustion chamber of the boiler.</p> <p>The dwell time of the flue gas in the absorber is 0.1-5, pref. 0.5-2 s at a soln. temp. of 32-83°C at the outlet. The min. amt. of <math>\text{SO}_2</math> needed for redn. of <math>\text{NO}_x</math> is 1.2 mole <math>\text{SO}_2</math>/mole <math>\text{NO}_x</math>. The steam needed for the process is produced (partly) by heat exchange with the flue gas to be purified. (6pp016GTDwgNo0/1).</p>	<p style="text-align: right;">DE3531397-A</p>
---	---

## DERWENT PUBLICATIONS LTD.

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3531397 A1**

⑤ Int. Cl. 4:  
**B01D 53/34**  
B 01 D 53/14  
C 01 B 17/05  
B 01 D 47/02

⑳ Aktenzeichen: P 35 31 397.8  
㉑ Anmeldetag: 3. 9. 85  
㉒ Offenlegungstag: 5. 3. 87

DE 3531397 A1

㉑ Anmelder:  
Davy McKee AG, 6000 Frankfurt, DE

㉒ Erfinder:  
Keunecke, Gerhard, 5024 Pulheim, DE; Kössl, Kurt,  
5000 Köln, DE; Neumann, Ulrich, Dr., 6450 Hanau,  
DE; Rolter, Günter, 6380 Bad Homburg, DE

㉓ Verfahren zur simultanen Abscheidung von  $\text{SO}_x$  und  $\text{NO}_x$  aus Rauchgasen unter Schwefelrückgewinnung ohne Zwangsanfall von Abfallstoffen

Verfahren zur simultanen Abscheidung von  $\text{SO}_x$  und  $\text{NO}_x$  aus Rauchgasen durch Absorption in einer Natriumsulfit, Natriumcarbonat und Eisen-II-EDTA-Chelat enthaltenden Lösung, ohne Zwangsanfall von Abfallstoffen, wobei die Absorptionslösung nach Abtrennung von Salzen und  $\text{SO}_2$  sowie Regenerierung rückgeführt wird, die Salze über Natriumsulfit zu Schwefel und rückzuführendem Natriumcarbonat aufgearbeitet werden, und das abgetrennte  $\text{SO}_2$  in Abhängigkeit von dem  $\text{SO}_x/\text{NO}_x$ -Verhältnis im Rauchgas in die Absorption und/oder in die Aufarbeitung zu Schwefel geleitet wird.

DE 3531397 A1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur simultanen Abscheidung von  $\text{SO}_x$  und  $\text{NO}_x$  aus Rauchgasen durch Absorption in einer Natriumsulfit, Natriumcarbonat und Eisen-II-EDTA-Chelat enthaltenden Lösungen, Rückführung der Absorptionslösung und Rückgewinnung des aus dem Rauchgas entfernten  $\text{SO}_x$  als Schwefel, **dadurch gekennzeichnet, daß**

- a) der obere Teil des Absorbers mit Natriumcarbonat-haltiger Lösung aus Stufe d) sowie mit rezirkulierter, dem mittleren Teil des Absorbers entnommener Absorptionslösung beschickt wird,
- b) die im unteren Teil des Absorbers austretende Absorptionslösung im wesentlichen in Abwesenheit von Sauerstoff einer partiellen Verdampfungskristallisation unter gleichzeitiger Gewinnung von  $\text{SO}_2$  unterworfen wird,
- c) die von den auskristallisierten Salzen befreite Absorptionslösung nach Reduktion des Eisen-III zu Eisen-II in den mittleren Teil des Absorbers unterhalb der Entnahme gemäß a) rückgeführt wird,
- d) die auskristallisierten Salze durch Reduktion mit einem kohlenstoffhaltigen Brennstoff und nachfolgende Behandlung mit  $\text{CO}_2$  in Natriumcarbonathaltige Lösung und Schwefelwasserstoff überführt werden und der Schwefelwasserstoff nach dem Claus-Verfahren zu Schwefel umgesetzt wird,
- e) bei Unterschreiten der für die Reduktion des  $\text{NO}_x$  erforderlichen Menge  $\text{SO}_2$  in dem zu reinigenden Rauchgas eine entsprechende Menge  $\text{SO}_2$  in den unteren Teil des Absorbers eingeführt wird, wobei dieses  $\text{SO}_2$  in Stufe b) und zusätzlich durch Verbrennung von Schwefelwasserstoff aus Stufe d) erzeugt wird,
- f) bei Überschreiten der für die Reduktion des  $\text{NO}_x$  erforderlichen Menge  $\text{SO}_2$  in dem zu reinigenden Rauchgas das  $\text{SO}_2$  aus Stufe b), soweit notwendig, in den Absorber und der Rest direkt in die Claus-Anlage eingeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe a) die zu rezirkulierende Absorptionslösung mindestens 20%, vorzugsweise mindestens 25% Natriumsalze enthält und soviel Natriumcarbonathaltige Lösung zugegeben wird, wie für die Entfernung des  $\text{SO}_x$  erforderlich, und in Stufe c)

die Reduktion des Eisen-III durch Sulfit und/oder Natriumdithionit erfolgt und die Absorptionslösung auf einen pH-Wert von 4 bis 8, vorzugsweise 4,5 bis 6,5 und einen Fe-II-Chelat-Gehalt von 0,005 bis 0,3 mol/l, vorzugsweise von 0,01 bis 0,15 mol/l durch Zugabe frischer Eisen-II-EDTA-Chelat-Lösung eingestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit der Rauchgase im Absorber bei einer Austrittstemperatur der Absorptionslösung von 32 bis 83°C 0,1 bis 5 sec, vorzugsweise 0,5 bis 2 sec beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die für die Reduktion des  $\text{NO}_x$  erforderliche Mindestmenge  $\text{SO}_2$  1,2 mol pro mol  $\text{NO}_x$  beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der von den auskristallisierten Salzen befreiten Absorptionslösung aus Stufe b) in die thermische Reduktion der

Stufe d) oder gegebenenfalls direkt oder indirekt in den Verbrennungsraum des Kessels eingespeist wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der für den Prozeß benötigte Dampf zumindest teilweise durch Wärmetausch mit dem zu reinigenden Rauchgas erzeugt wird.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur simultanen Abscheidung von  $\text{SO}_x$  und  $\text{NO}_x$  aus Rauchgasen durch Absorption in einer Natriumsulfit, Natriumcarbonat und Eisen-II-EDTA-Chelat enthaltenden Lösung, partielle Auskristallisation der gebildeten Salze und Aufarbeitung zu rückzuführenden Natriumcarbonat und zu verkaufsfähigem Schwefel ohne Zwangsanfall von Abfallstoffen.

Zur Reinigung von Rauchgasen sind zahlreiche Verfahren bekannt, die jedoch mit hohen Investitions- und Betriebskosten und häufig noch zusätzlichen Umweltproblemen belastet sind. So weist z. B. die Kalkwäsche in Kombination mit der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) folgende Nachteile auf:

- Umweltbelastung durch Abbau von Kalkstein und durch Anfall von auf Deponien abzulagerndem Calciumsulfit bzw. Gips,

- hohe Katalysatorkosten bei relativ geringer Lebensdauer des Katalysators und ungeklärter Entsorgung des verbrauchten Katalysators,

- Ammoniak-Verbrauch und Belastung der Umwelt mit dem Ammoniak-Überschuß.

Es wurde daher versucht, in Kombination mit der Kalkwäsche die SCR durch Bindung der Stickoxide an Eisen-II-Chelat und nachfolgende Reduktion mit Sulfit zu ersetzen. Nachteilig hierbei erweist sich jedoch die geringe Löslichkeit des Calciumsulfits, wodurch der Einsatz eines zusätzlichen, leicht löslichen Reduktionsmittels notwendig wird und somit erhöhte Kosten anfallen. Auch bleibt die Belastung der Umwelt bestehen.

Gemäß einem weiteren Vorschlag werden die Schwefeloxide mit wässriger Ammoniaklösung ausgewaschen und nach Oxidation als Ammoniumsulfat abgegeben. Die Stickoxide werden zunächst durch Ozon zu  $\text{NO}_2$  oxidiert und schließlich als Ammoniumnitrat abgegeben. Die anfallenden Ammoniumsalze sind erfahrungsgemäß nur schwer verkäuflich; außerdem ist die Bereitstellung von Ozon mit hohen Energiekosten und dem Risiko des Entweichens in die Atmosphäre verbunden.

Es besteht daher ein dringender Bedarf für ein einfaches, wirtschaftliches Verfahren zur Reinigung von Rauchgasen ohne Umweltbelastung durch anfallende Salze, Emissionen von Schadstoffen und Abbau von Rohstoffen.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, in apparativ bewährter Weise mit möglichst preiswerten und vollständig rückführbaren Chemikalien die Schwefel- und Stickoxide aus Rauchgasen zu entfernen und in unschädlichen Stickstoff sowie in verkaufsfähigen Schwefel zu überführen, ohne Anfall auszuschleusender Produkte.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die im Rauchgas enthaltenen Schwefel- und Stickoxide in einer Natriumsulfit, Natriumcarbonat und Eisen-II-EDTA-Chelat enthaltenden Lösung absorbiert werden, wobei

a) der obere Teil des Absorbers mit Natriumcarbonat-

haltiger Lösung aus Stufe d) sowie mit rezirkulierter, dem mittleren Teil des Absorbers entnommener Absorptionslösung beschickt wird,

b) die im unteren Teil des Absorbers austretende Absorptionslösung im wesentlichen in Abwesenheit von Sauerstoff einer partiellen Verdampfungskristallisation unter gleichzeitiger Gewinnung von  $\text{SO}_2$  unterworfen wird,

c) die von den auskristallisierten Salzen befreite Absorptionslösung nach Reduktion des Eisen-III zu Eisen-II in den mittleren Teil des Absorbers unterhalb der Entnahme gemäß a) rückgeführt wird,

d) die auskristallisierten Salze durch Reduktion mit einem kohlenstoffhaltigen Brennstoff und nachfolgende Behandlung mit  $\text{CO}_2$  in Natriumcarbonat-haltige Lösung und Schwefelwasserstoff überführt werden und der Schwefelwasserstoff nach dem Claus-Verfahren zu Schwefel umgesetzt wird,

e) bei Unterschreiten der für die Reduktion des  $\text{NO}_x$  erforderlichen Menge  $\text{SO}_2$  in dem zu reinigenden Rauchgas eine entsprechende Menge  $\text{SO}_2$  in den unteren Teil des Absorbers eingeführt wird, wobei dieses  $\text{SO}_2$  in Stufe b) und zusätzlich durch Verbrennung von Schwefelwasserstoff aus Stufe d) erzeugt wird,

f) bei Überschreiten der für die Reduktion des  $\text{NO}_x$  erforderlichen Menge  $\text{SO}_2$  in dem zu reinigenden Rauchgas das  $\text{SO}_2$  aus Stufe b), soweit notwendig, in den Absorber und der Rest direkt in die Claus-Anlage eingeführt wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß für die Absorption der Schwefel- und Stickoxide keineswegs reine, Sulfid in definierter Konzentration enthaltende Lösungen erforderlich sind. Vielmehr konnte beobachtet werden, daß die Absorption durch Verwendung der die verschiedensten, im Prozeß anfallenden Natriumsalze enthaltenden Lösung, wie sie z. B. in der DE-PS 18 07 926 angegeben ist, der lediglich aus dem Gesamtprozeß stammendes Natriumcarbonat zugesetzt wird, verbessert wird. Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren sind jedoch die erfindungsgemäße Zirkulation der diversen Teilströme der Absorptionslösungen, die Verweilzeit, die Temperaturen und die Relation zwischen  $\text{SO}_x$ - und  $\text{NO}_x$ -Gehalt.

Letzteres bedeutet jedoch nicht, daß im zu reinigenden Rauchgas ein bestimmtes  $\text{SO}_x/\text{NO}_x$ -Verhältnis vorgegeben sein muß, vielmehr zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, daß Rauchgase mit jeglichem, beliebigen  $\text{SO}_x/\text{NO}_x$ -Verhältnis vollständig gereinigt werden können. Da im Prozeß zum einen  $\text{SO}_2$  bei der Aufarbeitung der Absorptionslösung während der Verdampfungskristallisation anfällt und zum anderen leicht durch Verbrennen des ebenfalls anfallenden Schwefelwasserstoffs erzeugt werden kann, wird ein eventuelles  $\text{SO}_2$ -Defizit in dem zu reinigenden Rauchgas durch Zufuhr von prozeßeigenem  $\text{SO}_2$  ausgeglichen. Bei  $\text{SO}_2$ -Überschuß wird das prozeßeigene  $\text{SO}_2$  hingegen mit in der Claus-Anlage direkt zu Schwefel verarbeitet.

Bei Einhaltung der erfindungsgemäß beanspruchten Bedingungen werden die Stickoxide im wesentlichen in unschädlichen Stickstoff überführt. Die Bildung der in der Literatur beschriebenen, aber unerwünschten N-S-Verbindungen, wie z. B. Imidosulfonat, konnte überraschenderweise weitgehendst vermieden werden. Die dennoch entstehenden geringen Mengen an N-S-Verbindungen verbleiben aufgrund ihrer guten Löslichkeit in der Absorptionslösung. Zur Vermeidung einer Anreicherung wird ein Teil der von den auskristallisierten

Salzen befreiten Absorptionslösung aus der Verdampfungskristallisation in die thermische Reduktion der auskristallisierten Salze eingespeist und dort zusammen mit diesen zersetzt. Unter gewissen Voraussetzungen kommt auch eine direkte oder indirekte Einführung in den Verbrennungsraum des Kessels der Kraftwerksanlage in Betracht.

Hierin ist ein wesentlicher Vorteil zu sehen, da eine separate und zweifelsohne schwierige Aufarbeitung dieser äußerst leicht löslichen N-S-Verbindungen somit entfällt.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Beschränkung des laufenden Chemikalien-Verbrauchs im wesentlichen auf den Ausgleich der bei jeglichen Verfahren auftretenden Verluste. Der für die Reduktion der auskristallisierten Salze erforderliche kohlenstoffhaltige Brennstoff ist vorzugsweise der gleiche wie der für die Kesselanlage, der das Rauchgas entstammt, und steht somit preiswert zur Verfügung. Insbesondere sind keine teuren und anfälligen Katalysatoren und ständig zu erneuernde Absorptionsmittel, wie Kalkstein oder Ammoniak erforderlich, die letztlich auch noch als kaum verkaufsfähige Calcium- oder Ammoniumsalze deponiert werden müssen.

Während die Stickoxide hauptsächlich in unschädlichen Stickstoff umgewandelt werden, fällt der gesamte in den Schwefeloxiden enthaltene Schwefel als elementarer Schefel an, für den ein noch immer steigender Absatzmarkt besteht. Die den Prozeß verlassenden Rauchgase enthalten noch max.  $200 \text{ mg/m}^3$  i. N. an Schwefeloxiden und max.  $200 \text{ mg/m}^3$  i. N. an Stickoxiden, in den meisten Fällen sogar deutlich weniger, und keine prozeßbedingten Emissionen, wie Ammoniak oder Ozon.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand des Fließschemas näher erörtert.

Das zu reinigende Rauchgas (1) wird, bevorzugt nach Passieren eines Elektrofilters, eines oder mehrerer Wärmetauscher und eines Vorwäschers, im Gegen-Strom zu der Absorptionslösung durch den Absorber (2) geleitet. Dieser besteht bevorzugt aus einem Waschturm mit zwei Zonen (2a) und (2b). Gegebenenfalls, z. B. zur Einhaltung einer maximalen Bauhöhe, können aber auch zwei kleinere Waschtürme hintereinandergeschaltet werden. Eine Mehrzahl von Verteilungsdüsen sowie Einbauten sorgen für den nötigen Kontakt zwischen Gas und Absorptionslösung sowie für optimale Verweilzeit.

Diese hängt von den Temperaturbedingungen ab. Bei einer Austrittstemperatur der Absorptionslösung von  $32$  bis  $8^\circ\text{C}$  beträgt die Verweilzeit der Rauchgase im Absorber  $0,1$  bis  $0,5$  sec, vorzugsweise  $0,5$  bis  $2$  sec.

Während die Temperatur der einzuführenden Absorptionslösung im allgemeinen der der Pufferbehälter entspricht, kann die des zu reinigenden Rauchgases je nach Brennstoffqualität und Verbrennungsbedingungen in weiten Grenzen variieren. Die Vorschaltung mindestens eines Wärmetauschers, der dem Rauchgas die für eine Wiederaufheizung benötigte Abwärme entzieht und der gleichzeitig zur Erzeugung des im Prozeß benötigten Dampfes dienen kann, ist daher von Vorteil, da er zu einer Absenkung der Temperatur im Absorber führt.

Dem oberen Bereich der Zone (2a) wird aus dem Prozeß stammende Natriumcarbonat-haltige Lösung zugeführt (4). Ein gewisser Gehalt an Natriumhydrogencarbonat stört nicht. Die Menge dieser Lösung ist so zu bemessen, daß das für die Entfernung des  $\text{SO}_2$  gemäß der hier idealisierten Gleichung



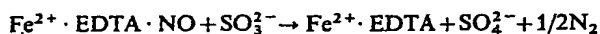
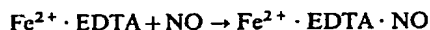
erforderliche Natriumcarbonat in der Absorptionslösung zur Verfügung steht.

Außerdem wird ein Teil der Absorptionslösung im unteren Bereich der Zone (2a) abgezogen und im oberen Bereich der Zone (2a) wieder eingeführt. Dieser Teil der Absorptionslösung ist bereits in Berührung mit dem zu reinigenden Rauchgas gekommen und enthält gemäß obiger Gleichung eine gewisse Menge Natriumsulfit. Diese ist für den weiteren Verlauf der Absorption wesentlich, wobei der Mindestgehalt an Natriumsalzen 20%, vorzugsweise 25% beträgt.

Der restliche Teil der Absorptionslösung (5) gelangt vom unteren Bereich der Zone (2a) in den oberen der Zone (2b). Hier wird außerdem die von einem Teil der enthaltenen Salze befreite und regenerierte Absorptionslösung (6) eingespeist. Diese Zone dient hauptsächlich der Entstickung, während die Entschwefelung im wesentlichen in Zone (2a) erfolgt. Eine strikte Trennung ist jedoch nicht gegeben.

Die von Schwefel und Stickoxiden befreiten Rauchgase gelangen über Leitung (7) nach Erwärmung durch Wärmetausch mit ungereinigten Rauchgasen und gegebenenfalls weiteren Maßnahmen zum Kamin.

Vom unteren Bereich der Zone (2b) fließt die Absorptionslösung in einen Verdampfungskristallisator (8). Hier wird neben kleineren Mengen anderer Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen die Hauptmenge des in Zone (2b) gemäß den idealisierten Gleichungen



gebildeten Natriumsulfats ausgeschieden. Die Auskristallisation der Salze erfolgt unter gleichzeitiger Gewinnung von  $\text{SO}_2$  aus dem ebenfalls enthaltenen Hydrogensulfit durch Verdampfungskristallisation bei ca.  $95^\circ\text{C}$  unter einem Druck von etwa 0,3 bar. Der hierfür benötigte Dampf kann z. B. durch Wärmetausch mit dem zu reinigenden Rauchgas erzeugt werden. In der Verdampfungskristallisation und in der nachfolgenden Trennstufe (9) sollte im wesentlichen die Abwesenheit von Sauerstoff vermieden werden.

Die ausgeschiedenen Salze werden in üblicher Weise abgetrennt (9) und die oberflächlich anhaftenden Restmengen Absorptionslösung durch wenig Wasser verdrängt.

Die von den Salzen befreite Lösung gelangt in einen Vorrats- und Regenerierbehälter (10). Hier werden die trotz Vorliegen von Sulfit durch Oxidation mit im Rauchgas vorhandenem Sauerstoff gebildeten dreiwertigen Eisen-Ionen durch Sulfit und gegebenenfalls durch Zugabe von Natriumdithionit (11) wieder in die zweiwertige Form überführt. Die Verwendung eines anderen Reduktionsmittels, z. B. Ascorbinsäure, ist möglich. Außerdem werden durch Zugabe frischer Eisen-II-EDTA-Chelat-Lösung (12) Verluste ausgeglichen und ein Eisen-II-Chelat-Gehalt von 0,005 bis 0,3 mol/l, vorzugsweise 0,01 bis 0,15 mol/l, eingestellt. Der Chelat-Gehalt ist abhängig von der Stickoxid-Konzentration des zu reinigenden Rauchgases. Des weiteren kann eine Einstellung des pH-Wertes auf 4 bis 8, vorzugsweise 4,5 bis 6,5, durch Zugabe der bereits erwähnten, aus dem Prozeß stammenden Natriumcarbonat-haltigen Lösung (13) erfolgen.

Die abgetrennten Salze werden einer thermischen

Reduktion (14) in Gegenwart eines kohlenstoffhaltigen Brennstoffes (15) unterworfen. Der Brennstoff ist vorzugsweise der gleiche wie der in der das Rauchgas erzeugenden Kesselanlage verwendete, also Kohle oder gegebenenfalls Heizöl. Die Temperaturen liegen bei 800 bis  $1100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei 850 bis  $1000^\circ\text{C}$ . Wärmelieferant ist der gleichzeitig als Reduktionsmittel dienende Brennstoff.

In diese thermische Reduktion (14) wird außerdem ein Teil der in der Trennstufe (9) von den auskristallisierten Salzen befreiten Lösung eingeführt, und die enthaltenen Salze, insbesondere die N-S-Verbindungen, werden ebenfalls in Natriumsulfit überführt.

Die heiße, nunmehr Natriumsulfit enthaltende Schmelze wird in Wasser aufgenommen und durch Filtration von Asche und eventuellen Brennstoff-Resten befreit (16). Der Filtrationsrückstand wird bevorzugt dem Brennstoff der Kesselanlage zugesetzt, so daß eine Entsorgung entfällt und eventuelle Brennstoff-Reste voll genutzt werden können.

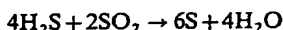
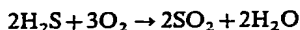
Die wässrige Lösung wird in einem Karbonisator (17) bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis  $70^\circ\text{C}$  mit Kohlendioxid behandelt. Dieses stammt teils (18a) aus der thermischen Reduktion (14), teils (18b) aus der nachfolgenden Verkochung (19).

Die gemäß



erhaltene Natriumhydrogencarbonat-Suspension wird durch Verkochung (19), d. h. durch Kochen oder Dampfbehandlung in eine Natriumcarbonat-haltige Lösung überführt, die, wie bereits erwähnt, in den Rauchgasabsorptionsprozeß rückgeführt wird. Gegebenenfalls kann der Verkochung (19) eine Reinigungsstufe, z. B. durch Kristallisation, vorgeschaltet werden. Auch besteht die Möglichkeit, einen Teil der Natriumhydrogencarbonat-Suspension abzuzweigen und der Natriumcarbonat-haltigen Lösung nach der Verkochung (19) wieder zuzusetzen.

Der abgetriebene Schwefelwasserstoff wird in einer herkömmlichen Claus-Anlage (20) gemäß

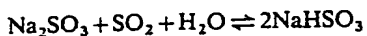


zu verkaufsfähigem Schwefel (21) verarbeitet.

Wie aus den zuvor, im Zusammenhang mit den Zonen (2a) und (2b) des Absorbers angeführten Gleichungen ersichtlich, ist für die Umsetzung eines Mols NO ein Mol Sulfit erforderlich. Dies bedeutet, daß unter Berücksichtigung von Nebenreaktionen in dem zu reinigenden Rauchgas ein  $\text{SO}_x/\text{NO}_x$ -Verhältnis von mindestens 1,2 zu 1 vorliegen muß, um einen störungsfreien Reinigungsprozeß sicherzustellen. Im allgemeinen liegt ein solches Mindestverhältnis im Rauchgas auch vor. Sollte jedoch, z. B. bei Einsatz besonders schwefelarmer Brennstoffe, dieses Verhältnis unterschritten werden, so wird zusätzlich  $\text{SO}_2$  direkt (22) in den unteren Bereich der Absorptionszone (2b) und/oder indirekt (23) über den Vorrats- und Regenerierbehälter (10) eingespeist. Bei Einführung in den Vorrats- und Regenerierbehälter (10) verringert sich, wohl infolge von Sulfit-Bildung, sogar der Natriumdithionit-Bedarf (11).

Dieses  $\text{SO}_2$  wird vorzugsweise aus dem in der aus der Absorptionsstufe (2b) abfließenden Absorptionslösung enthaltenen Natriumhydrogensulfit bei der Verdamp-

fungskristallisation (8) gemäß



gewonnen. Eventuell zusätzlich benötigtes  $\text{SO}_2$  kann  
durch Abzweigen und Verbrennen (24) eines Teils des in  
der Claus-Anlage (20) zu verarbeitenden Schwefelwas-  
serstoffs erzeugt werden. Umgekehrt wird bei Über-  
schreiten der für die  $\text{NO}_x$ -Reduktion erforderlichen  
Menge  $\text{SO}_2$  in dem zu reinigenden Rauchgas das aus  
dem Hydrogensulfit gewonnene  $\text{SO}_2$  nur soweit erfor-  
derlich in den Absorber eingeleitet, während der Rest  
direkt in der Claus-Anlage (20) zu Schwefel verarbeitet  
wird.

Auf diese Weise erhält das erfindungsgemäße Verfah-  
ren eine außerordentliche Flexibilität, da unabhängig  
von dem im Absorber erforderlichen  $\text{SO}_x/\text{NO}_x$ -Verhält-  
nis Rauchgase mit jeglichem beliebigen  $\text{SO}_x/\text{NO}_x$ -Ver-  
hältnis vollständig gereinigt werden können.

Da Natriumsulfat und Natriumcarbonat leicht zu  
transportieren sind, ist auch die Möglichkeit gegeben,  
eine einzige Aufarbeitungsanlage, bestehend aus den  
Stufen (14) bis (21), mehreren örtlich getrennten Rauch-  
gas-Reinigungsanlagen, bestehend aus den Stufen (1) bis  
(12), nachzuschalten.

Prinzipiell läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren  
auch bei Einsatz anderer Alkali- oder Erdalkalisalze,  
z. B. Calcium-Salze, anwenden. Aufgrund ihrer Löslich-  
keitseigenschaften und ihres günstigen Preises werden  
jedoch Natriumsalze bevorzugt.

3531397

Nummer:  
Int. Cl. 4:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

35 31 397  
B 01 D 53/34  
3. September 1985  
5. März 1987

